

В.Л. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук,

В.А. КОТОК, В.В. МАЛЫШЕВ, ДВНЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛЬ ГИДРОКСИДА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Проведено вивчення структурних та електрохімічних характеристик зразків нікель гідроксиду, отриманих різними способами: методом «викручування», електрохімічним способом в щілинному діафрагмовому електролізері (ЩДЕ) при різних густинах струму, хімічним способом – Al стабілізований, а також промисловий зразок в якості контрольного. Визначено, що висока кристалічність гідроксиду негативно впливає на електрохімічні властивості. Встановлено, що електрохімічно отриманий гідроксид має в своїй будові як α -, так і β -Ni(OH)₂, та є, вірогідно, подвійно-шаровий гідроксидом. Найкращі електрохімічні властивості мають зразки Al-стабілізований α -Ni(OH)₂ ($K_{\text{викор}} = 110\%$ без активатора Co, $K_{\text{викор}} = 155\%$ з Co), та електрохімічно синтезовані в ЩДЕ при оптимальних густинах струму 10 та 12 а/дм² ($K_{\text{викор}} = 75 - 76\%$ без активатора Co, $K_{\text{викор}} = 90\%$ з Co), тоді як у промислового зразка $K_{\text{викор}} = 65\%$ з активатором Co.

The investigation of structural and electrochemical properties of different samples of nickel hydroxide was carried out. These samples was obtaining by different methods: chemical “twist” method, electochemical method in he slit diafragm electrolizer (SDE) under different current density, chemical method with Al-stabilized DLH obtaining and industrial hydroxide as refferense sample. Show, that high crystal hydroxide has bad electrochemical properties. Shiw, that electrochemically obtaining samples consist of α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂ and its structure like DLH. These samples and DLH sample have higher electrochemically properties than the industrial sample of hydroxide.

Введение. Щелочные никель-кадмиевые, никель-железные и особенно никель-металгидридные аккумуляторы находятся в тройке наиболее производимых аккумуляторов. Они очень перспективны в качестве источников энергии для электромобилей и гибридных автомобилей. Положительным электродом этих аккумуляторов является окисно-никелевый электрод. Его активное вещество – гидроксид никеля, и от характеристик гидроксида зависят характеристики аккумулятора. Ni(OH)₂ существует в двух модификациях: α -Ni(OH)₂ (формула 3Ni(OH)₂·2H₂O) и β -Ni(OH)₂ (формула β -Ni(OH)₂) [1]. В промышленных образцах щелочных аккумуляторов используют β -Ni(OH)₂ достаточно высокой кристалличности, полученный химическим способом методом обратного синтеза. Целью данной работы является определение наиболее перспективных методов получения, при которых никель гидроксид будет иметь высокие электрохимические характеристики.

Методика экспериментов. Нами изучены характеристики следующих образцов гидроксида никеля:

1) полученных электрохимически из сульфата никеля в щелевом диафрагменном электролизёре (ЩДЭ) при различных плотностях тока [2]. Сущность метода [3]. В процессе электролиза на катоде образовывался ОН^- , который в объеме реагировал с ионами Ni^{2+} с образованием гидроксида. Полученный осадок выносился из аппарата и сразу отфильтровывался от маточного раствора с помощью вакуум-фильтра;

2) полученных химическим способом «выкручивания»: медленным улетучиванием аммиака из раствора гидроксида тетраамминникеля с разрушением комплекса;

3) слоистый двойной гидроксид никеля (СДГ), стабилизированный алюминием;

4) образец промышленного гидроксида никеля фирмы «Богемия» (Чехия) (контрольный образец).

Таблица 1

Маркировка образцов

Образец	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
Метод получения	Э/х $i=4$ А/дм^2	Э/х $i=6$ А/дм^2	Э/х $i=8$ А/дм^2	Э/х $i=10$ А/дм^2	Э/х $i=12$ А/дм^2	Э/х $i=15,7$ А/дм^2	Промыш- лен.	СДГ Ал- стаб.	“вык- руче- ный”

Все синтезированные образцы проходили последующую обработку по схеме: первая сушка (70°C) → размол → рассев на сите 71 мкм → замачивание в дистиллированной воде → фильтрование и вторая сушка.

Методы изучения структуры:

1) снятие рентгеновских дифрактограмм (в $\text{Co K}\alpha$ -излучении);

2) термогравиметрический анализ (от 20 до 500°C при скорости нагрева 5°C/мин);

3) HR SEM (поэлементный анализ).

Методы изучения электрохимических свойств:

1) циклическая вольтамперометрия. Проводилась в ячейке ЯСЭ-2 на потенциостате ПИ-50-1. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 74 % гидроксида, 16 % графита, 10 % ПТФЭ. Электролит – 4,5 М КОН. Скорость развертки 1 мВ/с.

2) гальваностатическое циклирование. Проводилось на специально скон-

струированной ячейке. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 81 % гидроксида, 16 % графита, 3 % ПТФЭ. Противоелектрод – кадмиевый. Электролит – 4,5 М КОН. Заряд 18 часов с 20 % перезарядом, разряд в 5-ти часовом режиме.

Обсуждение результатов. Структурные характеристики. Образец И («выкрученный») является высококристаллическим β -Ni(OH)₂ (рис. 1), его можно использовать в качестве эталона β -Ni(OH)₂. Следовательно эндотермический пик (при $t \sim 330$ °C) на DTA кривой дериватограммы (рис. 2) указывает на кристаллический β -Ni(OH)₂. Промышленный образец (Ж) также является достаточно кристаллическим β -Ni(OH)₂. Образец 3 является α -Ni(OH)₂, на что указывает пик на дифрактограмме при $2\theta = 13 - 15^\circ$ (рис. 1) и отсутствие эндотермического эффекта на DTA кривой (рис. 2). Образцы А-Е, синтезированные в ЩДЭ, имеют в своей структуре как β -Ni(OH)₂, так и α -Ni(OH)₂ (рис.1), при этом отсутствует эндотермический пик на дериватограмме, характерный для β -Ni(OH)₂ (рис.2). Вероятно, эти образцы имеют структуру, подобную СДГ (слоистым двойным гидроксидам). Результаты HR-SEM и качественного анализа показали, что α -структура стабилизируется SO_4^{2-} , которые включены в решётку.

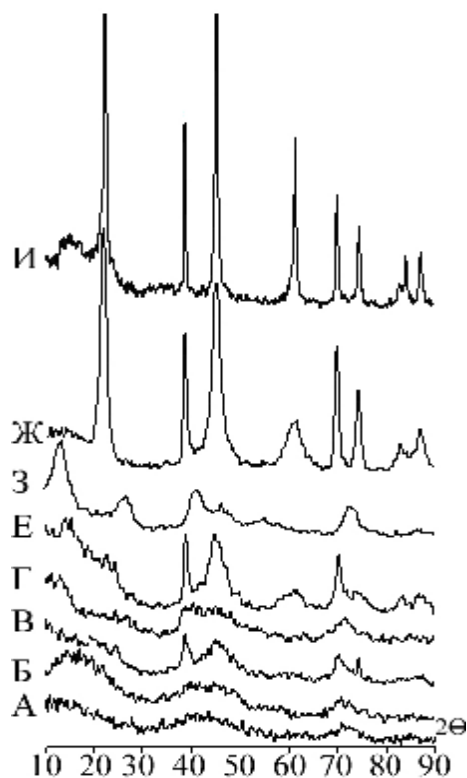


Рис. 1 Дифракто-граммы образцов А – И

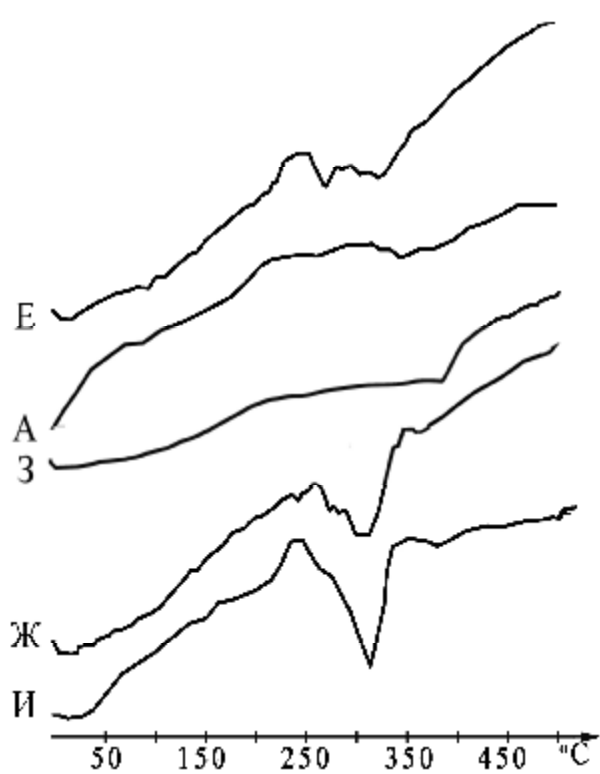


Рис. 2. Деривато-граммы некоторых образцов (DTA-кривые)

Электрохимические характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент использования различных образцов никель гидроксида

Образец	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
$K_{исп}, \%$	55	63	67	76	74	66	-	110	46,5
$* K_{исп}, \%$	-	-	-	83	90	-	64**	155	-

* – с добавкой активатора Со (5 % Со к Ni), ** – образец Ж изначально содержал Со

Результаты показали, что высококристаллический образец И имеет $K_{исп}$. Для образцов А – Е существует оптимальная плотность тока получения, при которой $K_{исп}$ наибольший (образцы Г и Д, которые имеют в своей структуре чётко выраженные β и α фазы), при этом $K_{исп}$ превышает этот параметр для промышленного образца. Наибольшую $K_{исп}$ имеет образец З, являющийся СДГ. При использовании активатора (Со) $K_{исп}$ наилучших образцов (Г, Д, З) сильно возрастает и существенно превосходит результаты для промышленного образца. Кроме того, показано, что образец З (Al-стабилизированный α -Ni(OH)₂) способен заряжаться более чем на 1 е ($K_{исп} > 100 \%$).

Выводы.

- 1) Наилучшие электрохимические свойства проявляют гидроксиды с оптимальной кристаллическостью и слоистой структурой;
- 2) Наиболее перспективными методами получения являются химический с получением стабилизированного СДГ и электрохимический в ЩДЭ при оптимальных плотностях тока.

Список литературы: 1. Вессерман И. М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с. 2. Коваленко В.Л., Коток В.А., Пинизэле И.Д., Кошель Н.Д., Приймак В.В. Получение гидроксида никеля как активного вещества щелочных аккумуляторов в щелевом диафрагменном электролизёре. // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – №. 16. – С. 76 – 79.

Поступила в редколлегию 18.04.08